202506955

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202506955 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：113113279 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl.： *C09K5/14 (2006.01)* *C08K3/22 (2006.01)*
C08K3/28 (2006.01) *C08L83/04 (2006.01)*

(30)優先權：2023/05/29 日本 2023-087807
2023/11/17 世界智慧財產權組織 PCT/JP2023/041437

(71)申請人：日商富士高分子工業股份有限公司 (日本) FUJI POLYMER INDUSTRIES CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：神谷優希 KAMIYA, YUKI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 23 頁

(54)名稱

導熱性組成物及使用其之導熱性片與其製造方法

(57)摘要

本發明包含由熱硬化性樹脂構成之基體樹脂（A 成分）、硬化觸媒及導熱性粒子，且導熱性粒子包含下述 B 成分及 C 成分，（1）B 成分：根據體積基準之累積粒度分布之 D50（中值粒徑）為 0.01 μm 以上且未達 1 μm 之氧化鋁，其相對於基體樹脂 100 質量份包含 220 ～ 500 質量份，（2）C 成分：D50（中值粒徑）為 0.01 μm 以上 150 μm 以下之氮化鋁，其相對於基體樹脂 100 質量份包含 1900 ～ 2500 質量份。藉此，提供導熱率高、且組成物之可塑度低、成形加工性良好之導熱性組成物、及使用其之導熱性片與其製造方法。

無

指定代表圖：

TW 202506955 A

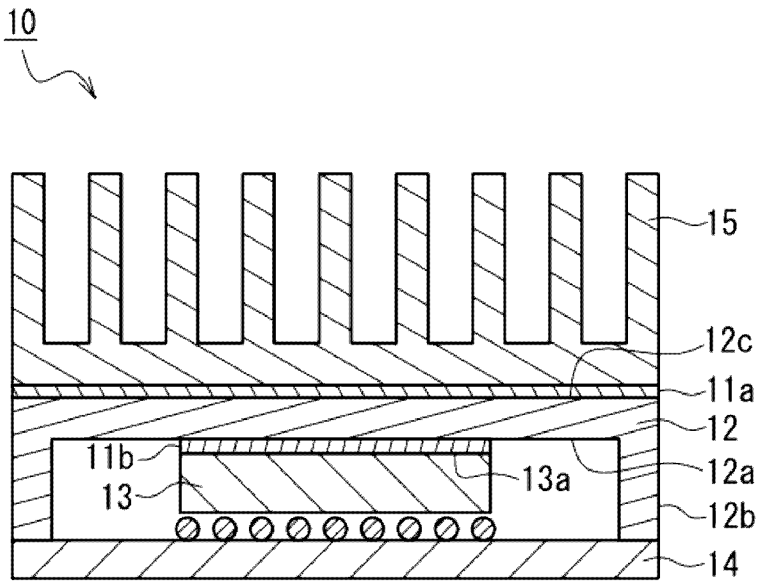


圖1

符號簡單說明：

10:散熱結構體

11a、11b:導熱性片

12:散熱片

12a:主面

12b:側壁

12c:與主面 12a 相反側之另一面

13:電子零件

14:配線基板

15:散熱裝置

【發明摘要】

【中文發明名稱】　導熱性組成物及使用其之導熱性片與其製造方法

【英文發明名稱】　無

【中文】

本發明包含由熱硬化性樹脂構成之基體樹脂（A成分）、硬化觸媒及導熱性粒子，且導熱性粒子包含下述B成分及C成分，（1）B成分：根據體積基準之累積粒度分布之D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達1 μm之氧化鋁，其相對於基體樹脂100質量份包含220～500質量份，（2）C成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上150 μm以下之氮化鋁，其相對於基體樹脂100質量份包含1900～2500質量份。藉此，提供導熱率高、且組成物之可塑度低、成形加工性良好之導熱性組成物、及使用其之導熱性片與其製造方法。

【英文】

無

【指定代表圖】　圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:散熱結構體

11a、11b:導熱性片

12:散熱片

12a:主面

12b:側壁

12c:與主面12a相反側之另一面

13:電子零件

14:配線基板

15:散熱裝置

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　導熱性組成物及使用其之導熱性片與其製造方法

【英文發明名稱】　無

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種適合介置於電氣、電子零件等之發熱部及散熱體間之導熱性組成物，及使用其之導熱性片與其製造方法。

【先前技術】

【0002】　近年，CPU等半導體之性能顯著提升，其所伴隨之發熱量亦急遽增大。因此，在具發熱特性之電子零件安裝散熱體，為改善半導體與散熱部間之密合性，正使用導熱性片。隨著機器的小型化、高性能化及高積體化，導熱性片正在追求柔軟性和高導熱性。先前，作為導熱性片，專利文獻1～4等被提出。進而，本申請人於專利文獻5中提出了一種高導熱率之導熱性片。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特表2021-518466號公報

[專利文獻2]日本再表2020-137970號公報

[專利文獻3]日本再表2018-088416號公報

[專利文獻4]日本特開2016-216523號公報

[專利文獻5]日本專利第7061736號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 然而，先前的導熱性組成物及使用其之導熱性片，若提升其導熱率，則有組成物之可塑度變高、成形加工性變差等問題。其原因在於：提升導熱率需要大量加入導熱性粒子，如此會導致組成物之可塑度變高、成形加工性變差。

【0005】 本發明係為解決上述先前之問題，提供：導熱率高、且組成物之可塑度低、成形加工性良好之導熱性組成物、及使用其之導熱性片與其製造方法。

[解決課題之技術手段]

【0006】 本發明之導熱性組成物，其包含由熱硬化性樹脂構成之基體樹脂（A成分）、硬化觸媒及導熱性粒子，且特徵在於：上述導熱性粒子包含下述B成分及C成分，

（1）B成分：根據體積基準之累積粒度分布之D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達1 μm之氧化鋁，其相對於基體樹脂100質量份包含220～500質量份，且包含下述B-1成分及B-2成分；

B-1成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達0.3 μm，且BET比表面積為9 m^2/g以上之氧化鋁，其相對於B成分100質量%為30～100質量%；

B-2成分：D50（中值粒徑）為0.3 μm以上且未達1 μm之氧化鋁，其相對於B成分100質量%為0～70質量%；

（2）C成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上150 μm以下之氮化鋁，其相對於基體樹脂100質量份包含1900～2500質量份，且包含下述C-1成分及C-2成分，

C-1成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達30 μm；

C-2成分：D50（中值粒徑）為30 μm以上150 μm以下。

【0007】 本發明之導熱性片，其特徵在於：係將上述之導熱性組成物成形為片者。

本發明之導熱性片之製造方法，係將上述導熱性組成物真空脫泡、壓延、片成形後使其加熱硬化，而製造導熱性片。

[發明之效果]

【0008】 本發明藉由上述組成，可提供：導熱率高且組成物之可塑度低、成形加工性良好之導熱性組成物、及使用其之導熱性片。即，藉由特定化傳導性粒子的種類、粒徑及添加量，可實現導熱率高、組成物之可塑度低且成形加工性良好之導熱性組成物。具體而言，上述導熱性組成物硬化前之脫泡後之可塑度較佳為未達100，較佳之導熱率為14 W/m·K以上。又，本發明之導熱性片之製造方法，因組成物之可塑度低且成形加工性良好，故可進行連續片成形。

【圖式簡單說明】

【0009】

[圖1]圖1係表示本發明之一實施方式中導熱性片之使用方法之示意性截面圖。

[圖2]圖2A-B係表示本發明之一實施例中樣品導熱率之測定方法之示意性說明圖。

【實施方式】

【0010】 本發明係包含基體樹脂、硬化觸媒及導熱性粒子之導熱性組成物。基體樹脂較佳為矽氧橡膠、矽氧樹脂凝膠、丙烯酸橡膠、氟橡膠、環氧樹脂、酚樹脂、不飽和聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、丙烯酸樹脂、矽氧樹脂、氟樹脂等熱硬化性樹脂。其中較佳為矽氧，為彈性體、凝膠、油灰或潤滑脂等。矽氧之硬化

系統可使用過氧化物、加成、縮合等任何的方法。因矽氧之耐熱性高故較佳。又，因對周邊無腐蝕性、排放至系統外之副產物少、確實地硬化至深層等理由，故較佳為加成反應型。

【0011】 相對於基體樹脂(A成分)100質量份，導熱性粒子設為如下所述。

（1）B成分：根據體積基準之累積粒度分布之D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達1 μm之氧化鋁，其相對於基體樹脂100質量份添加220～500質量份。較佳添加量為230～480質量份，更佳為240～440質量份。

又，B成分包含下述B-1成分及B-2成分。

·B-1成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達0.3 μm，且BET比表面積為9 m^2/g以上之氧化鋁，其相對於B成分100質量%為30～100質量%。較佳D50(中值粒徑）為0.1 μm以上且未達0.3 μm。又，較佳BET比表面積為9～20 m^2/g，進而較佳為10～18 m^2/g。再者，BET比表面積係依據JIS R 1626-1996之規定進行測定。

·B-2成分：D50（中值粒徑）為0.3 μm以上且未達1 μm之氧化鋁，其相對於B成分100質量%為0～70質量%。較佳D50(中值粒徑)為0.3 μm以上1.0 μm以下。

（2）C成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上150 μm以下之氮化鋁，其相對於基體樹脂100質量份添加1900～2500質量份。較佳D50（中值粒徑）為0.1 μm以上120 μm以下。又，較佳添加量為1920～2400質量份，更佳為1940～2300質量份。

又，C成分包含下述C-1成分及C-2成分，

·C-1成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達30 μm。

·C-2成分：D50（中值粒徑）為30 μm以上150 μm以下。

【0012】 於本發明中，導熱性粒子併用平均粒徑不同之複數種無機粒子。如此，於大粒子間填埋粒徑小之導熱性無機粒子，能以接近最密填充之狀態填充，可得到導熱率高、組成物之可塑度低且成形加工性良好之導熱性組成物。

【0013】 以質量比率計，上述C-1成分與C-2成分之存在比率較佳為C-2成分≦C-1成分，進而較佳為C-2成分＜C-1成分。藉此，可得到導熱率高、組成物之可塑度低且成形加工性良好之導熱性組成物。

又，導熱性組成物硬化前之真空脫泡後之可塑度較佳為未達100，更佳為10～99，進而較佳為20～99，尤佳為30～99。藉此，可得到組成物之可塑度低且成形加工性良好之導熱性組成物。可塑度係依據JIS K 6300-3、ISO 2007：1991，使用華萊士可塑度計（Wallace plastometer），於測定溫度25℃，在2片金屬板間以一定負載（100 N）、一定時間（15秒）壓縮樣品，將壓縮後之厚度（t）除以壓縮前之厚度（t_0）求出可塑度（$P_0=t/t_0\times100$）。P_0越小表示越柔軟。再者，P_0之數值小與可塑度低為同義。

【0014】 導熱性組成物之硬化物之導熱率較佳為14 W/m·K以上，更佳為14～20 W/m·K，進而較佳為14.5～20 W/m·K。藉此，導熱率高，適合作為散熱片：TIM（Thermal Interface Material）。

【0015】 導熱性組成物之硬化物之SHORE 00硬度較佳為75以下，更佳為10～75，進而較佳為15～72。藉此，對發熱體及散熱體（散熱裝置（heat sink））之追隨性變良好。

【0016】 基體樹脂較佳為選自加成硬化型矽氧聚合物、過氧化物硬化型矽氧聚合物及縮合型矽氧聚合物中至少一者。

【0017】 相對於上述基體樹脂100質量份，較佳為進而添加矽烷偶合劑0.1～10質量份，更佳為添加0.5～7質量份。矽烷偶合劑具有以下效果：覆蓋於導熱性粒子表面（表面處理），使其容易填充於基體樹脂（可塑劑功能），同時防止硬化觸媒吸附至導熱性粒子，防止硬化阻礙。此對於保存穩定性是有用的。矽烷偶合劑為$R(CH_3)_aSi(OR')_{4-a}$（R為碳數1～20之未經取代或經取代的有機基，R’為碳數1～4之烷基，a為0或1）所表示之矽烷化合物，或其部分水解物。$R(CH_3)$

$_aSi(OR')_{4-a}$（R為碳數1～20之未經取代或經取代的有機基，R'為碳數1～4之烷基，a為0或1）所表示之烷氧基矽烷化合物（以下簡稱「矽烷」），作為一例有：甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、戊基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、癸基三乙氧基矽烷、十二基三甲氧基矽烷、十二基三乙氧基矽烷、十六基三甲氧基矽烷、十六基三乙氧基矽烷、十八基三甲氧基矽烷、十八基三乙氧基矽烷等矽烷化合物。上述矽烷化合物可使用一種或混合二種以上使用。

【0018】 選自由上述B成分之氧化鋁及C成分之氮化鋁所組成之群中至少一成分，較佳為不定形破碎狀粒子。不定形破碎狀粒子取得容易。以下，不定形破碎狀亦簡單表示為不定形。

【0019】 若是作為「本發明之上述導熱性組成物成形為片之導熱性片」之片，通用性高，適合作為TIM。導熱性片之厚度較佳在0.2～10 mm之範圍。

【0020】 本發明之導熱性片之製造方法為：將上述導熱性組成物真空脫泡、壓延、片成形後使其加熱硬化，而製成導熱性片。真空脫泡係將上述導熱性組成物（複合物）減壓至-0.08～-0.1 Pa之壓力，放置約5～10分鐘進行脫泡。壓延有輥軋壓延加工、衝壓加工等，其中因輥軋壓延加工可進行連續生產，故較佳為輥軋壓延加工。

【0021】 上述導熱性組成物之絕緣破壞電壓（JIS K6249），較佳為7～16 kV/mm。藉此，可形成電氣絕緣性高之導熱性片。

【0022】 上述導熱性組成物之體積電阻率（JIS K6249），較佳為10^{10}～10^{14} Ω·cm。藉此，可形成電氣絕緣性高之導熱性片。

【0023】 作為本發明之一例，於加成反應型矽氧組成物（未硬化組成物）之情形時，較佳為下述組成之複合物。

A　基體樹脂

基體樹脂係包含下述（A1）（A2）。

（A1）基底聚合物成分：1分子中含有至少2個與矽原子鍵結之烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷；

（A2）交聯成分：1分子中含有至少2個與矽原子鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，其相對於上述A成分中與矽原子鍵結之烯基1莫耳，為未達1莫耳之量。

除上述（A1）（A2）成分以外，亦可包含「不具反應基之有機聚矽氧烷」。例如未反應矽油，作為一例有二甲基聚矽氧烷（dimethylpolysiloxane）。

本說明書中將基底聚合物成分（A1）、交聯成分（A2）、未反應矽油與矽烷偶合劑之合計設為100質量份。

B　導熱性粒子：如上所述。

C　鉑系金屬觸媒：相對於基體樹脂，以質量單位計為0.01～1000 ppm之量

D　其他添加劑：矽烷偶合劑、硬化延遲劑、著色劑等；任意量

【0024】　以下對各成分進行說明。

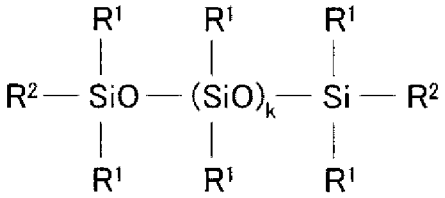
（1）基底聚合物成分（A1成分）

基底聚合物成分，其係1分子中含有2個以上與矽原子鍵結之烯基之有機聚矽氧烷，含有2個以上烯基之有機聚矽氧烷係本發明之矽氧橡膠組成物中之主劑（基底聚合物成分）。此有機聚矽氧烷1分子中具有2個烯基，作為該烯基，為乙烯基、烯丙基等碳原子數2～8、尤其為2～6之與矽原子鍵結之烯基。就作業性、硬化性等觀點而言，黏度較理想為於25℃時10～1000000 mPa·s，尤其為100～100000 mPa·s。

具體而言，使用下述通式（化學式1）所表示之有機聚矽氧烷，該有機聚矽氧烷1分子中含有「2個以上且與分子鏈末端之矽原子鍵結之烯基」。側鏈為被烷基封端之直鏈狀有機聚矽氧烷。就作業性、硬化性等觀點而言，較理想為於25℃

之黏度為10～1000000 mPa·s者。再者，此直鏈狀有機聚矽氧烷於分子鏈中亦可含有少量之支鏈結構（三官能性矽氧烷單元）。

【0025】 [化學式1]



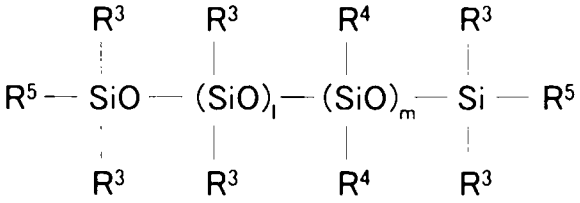
【0026】 式中，R^1為彼此相同或不同種之不具有脂肪族不飽和鍵之未經取代或經取代的一價烴基，R^2為烯基，k為0或正整數。此處，作為R^1之不具有脂肪族不飽和鍵之未經取代或經取代的一價烴基，例如碳原子數1～10，尤佳為1～6，具體而言，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基、苯甲基、苯乙基、苯丙基等芳烷基、以及將該等基中部分或全部之氫原子以氟、溴、氯等鹵素原子或氰基等取代者，例如可舉例氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等鹵取代烷基、氰乙基等。作為R^2之烯基，例如可舉例碳原子數2～6，尤佳為2～3，具體而言，乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、己烯基、環己烯基等，較佳為乙烯基。通式（1）中，一般而言，k為滿足$0 \leqq k \leqq 10000$之0或正整數，較佳為滿足$5 \leqq k \leqq 2000$，更佳為滿足$10 \leqq k \leqq 1200$之整數。

作為A1成分中之有機聚矽氧烷，可併用下述有機聚矽氧烷：1分子中具有3個以上、通常為3～30個、較佳為3～20個左右之烯基，該烯基係例如乙烯基、烯丙基等碳原子數2～8，尤其為2～6之與矽原子鍵結之烯基。分子結構可為直鏈狀、環狀、支鏈狀、三維網狀中之任一分子結構。較佳為下述直鏈狀有機聚矽氧烷，即，主鏈由重複之二有機矽氧烷單元組成，分子鏈兩末端被三有機矽氧烷基封端，於25℃之黏度為10～1000000 mPa·s，尤其為100～100000 mPa·s之直鏈狀

有機聚矽氧烷。

【0027】 烯基可鍵結於分子之任一部分，例如可包含與分子鏈末端，或非分子鏈末端（分子鏈中）之矽原子鍵結者，其中，為下述通式（化學式2）所表示之分子鏈兩末端之矽原子上分別具有1～3個烯基，其中，該分子鏈末端之與矽原子鍵結之烯基於兩末端合計未達3個之情形時，至少具有一個非分子鏈末端（分子鏈中）之與矽原子鍵結之烯基（例如作為二有機矽氧烷單元中之取代基）之直鏈狀有機聚矽氧烷，且如上所述，就作業性、硬化性等觀點而言，較理想為於25℃之黏度為10～1,000,000 mPa·s者。再者，此直鏈狀有機聚矽氧烷於分子鏈中亦可含有少量之支鏈結構（三官能性矽氧烷單元）。

【0028】 [化學式2]



【0029】 式中，R^3為彼此相同或不同種之未經取代或經取代的一價烴基，且至少一個為烯基。R^4為彼此相同或不同種之不具有脂肪族不飽和鍵之未經取代或經取代的一價烴基，R^5為烯基，l、m為0或正整數。此處，作為R^3之一價烴基，可舉例碳原子數1～10，尤佳為1～6，具體而言，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基、苯甲基、苯乙基、苯丙基等芳烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等烯基、或將該等基中部分或全部之氫原子以氟、溴、氯等鹵素原子、氰基等取代者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等鹵取代烷基或氰乙基等。

又，作為R^4之一價烴基，較佳為碳原子數1～10，尤佳為1～6，可舉例與上述R^1之具體例相同者，但不包含烯基。作為R^5之烯基，例如較佳為碳原子數2～

6，尤佳為2～3，具體而言，例如與上述式（化學式1）之R^2相同者，較佳為乙烯基。l、m一般而言，為滿足0＜l＋m≦10000之0或正整數，較佳為滿足5≦l＋m≦2000，更佳為滿足10≦l＋m≦1200，且滿足0＜l／（l＋m）≦0.2，較佳為滿足0.0011≦l/（l＋m）≦0.1之整數。

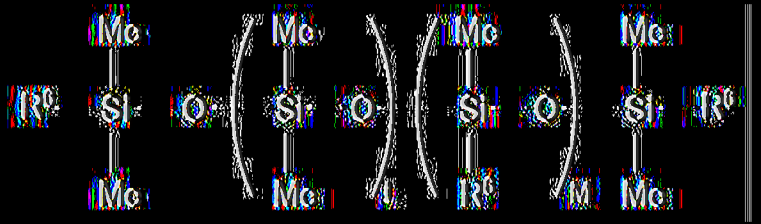
|0030|　（2）交聯成分（A2成分）

本發明之A2成分之有機氫聚矽氧烷作為交聯劑而發揮作用，藉由此成分中之SiH基與A1成分中之烯基進行加成反應（矽氫化）而形成硬化物。該有機氫聚矽氧烷只要為1分子中具有2個以上與矽原子鍵結之氫原子（即SiH基），則任一者即可，此有機氫聚矽氧烷之分子結構可為直鏈狀、環狀、支鏈狀、三維網狀結構中之任一者，可使用1分子中之矽原子數（即聚合度）為2～1000，尤其為2～300左右者。

|0031|　氫原子所鍵結之矽原子之位置並無特別限定，可於分子鏈末端亦可為非分子鏈末端（分子鏈中）。又，作為氫原子以外與矽原子鍵結之有機基，可舉例與上述通式（化學式1）之R^1相同之不具有脂肪族不飽和鍵之未經取代或經取代的一價烴基。

|0032|　作為A2成分之有機氫聚矽氧烷可舉例下述結構者。

|化學式3|



|0033|　上述式中，R^6為彼此相同或不同種之烷基、苯基、環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、烷氧基、氫原子，且至少2個為氫原子。L為0～1,000之整數，尤其為0～300之整數，M為1～200之整數

|0034|　（3）觸媒成分（C成分）

C成分之觸媒成分可使用用於矽氫化反應之觸媒。例如可舉例鉑黑、氯化鉑（II）、氯鉑酸、氯鉑酸與一元醇之反應物、氯鉑酸與烯烴類或乙烯基矽氧烷之錯合物、雙乙醯乙酸鉑等鉑系觸媒、鈀系觸媒、銠系觸媒等鉑族金屬觸媒。2液室溫硬化矽氧聚合物雖含有鉑族金屬觸媒，但使用追加的鉑族金屬觸媒是為了控制硬化速度。

【0035】 （4）導熱性粒子（B成分及C成分）

本發明中，導熱性粒子較佳為併用3種以上平均粒徑不同之無機粒子。於3種之情形時為B-1成分、C-1成分、C-2成分，於4種之情形時在其中加入B-2成分。如此，於大粒子間填埋小粒徑之導熱性無機粒子，能夠以接近最密填充之狀態填充，使導熱率變高。

【0036】 （5）其他添加劑

本發明之組成物中，可視需求摻合上述以外之成分。例如可添加氧化鐵、二氧化鈦、二氧化鈰等耐熱提升劑、阻燃助劑、硬化延遲劑等。亦可添加以著色、調色為目的之有機或無機顏料。亦可添加上述之矽烷偶合劑。

【0037】 利用以下圖示說明。以下圖示中，相同符號表示相同物。圖1為本發明之一實施方式中將導熱性片裝入散熱結構體10中之示意截面圖。導熱性片11b將半導體元件等電子零件13所發之熱散熱，其固定於散熱片12之與電子零件13正對之主面12a，夾於電子零件13與散熱片12間。又，導熱性片11a夾於散熱片12與散熱裝置15間，其後，導熱性片11a、11b與散熱片12同時構成將電子零件13之熱散熱之散熱構件。散熱片12例如形成為方形板狀，具有與電子零件13正對之主面12a、及沿著主面12a之外圍直立設置之側壁12b。散熱片12中，被側壁12b包圍之主面12a上設置有導熱性片11b，又，與主面12a相反側之另一面12c上經由導熱性片11a設置有散熱裝置15。電子零件13為例如BGA等半導體元件，其安裝於配線基板14。

〔實施例〕

【0038】 利用以下實施例說明。本發明非限定於實施例者。關於各種參數以下述記載之方法測定。

【0039】 ＜導熱率＞

導熱性矽氧橡膠片之導熱率係藉由Hot Disk（依據ISO 22007-2：2008）測定。此導熱率測定裝置1如圖2A所示，將聚亞醯胺膜製之感測器2由2個樣品3a、3b夾住，對感測器2施以定功率，使之一定地發熱而自感測器2之溫度上升值解析其熱特性。感測器2之前端4之直徑為7 mm，如圖2B所示，電極呈現雙螺旋結構，下方配置有施加電流用電極5及電阻值用電極（溫度測定用電極）6。導熱率由以下之式（數學式1）算出。

[數學式1]

$$\lambda = \frac{P_0 \cdot D(\tau)}{\pi^{3/2} \cdot r} \cdot \frac{D(\tau)}{\Delta T(\tau)}$$

λ：導熱率（W/m·K）

P_0：定功率（W）

r：感測器之半徑（m）

τ：$\sqrt{\alpha \cdot t / r^2}$

α：樣品之熱擴散率（m^2/s）

t：測定時間（s）

D（τ）：無因次化之τ之函數

ΔT（τ）：感測器之溫度上升（K）

＜硬度＞

導熱性矽氧橡膠片之硬度係依據SHORE 00測定。

＜可塑度＞

可塑度係依據JIS K 6300-3、ISO 2007：1991，使用華萊士可塑度計（Wallace

plastometer），於測定溫度23℃，在2片金屬板間以一定負載（100 N）、一定時間（15秒）壓縮樣品，將壓縮後之厚度（t）除以壓縮前之厚度（t_0）求出可塑度（$P_0=t/t_0\times100$）。可塑度（P_0）之值越小表示越柔軟。真空前可塑度係製成複合物狀態之可塑度，脫泡後可塑度係製成複合物後，於-0.1 Pa之減壓狀態脫泡5分鐘後之可塑度。因複合物脫泡後將進行片成形，故脫泡後可塑度是重要的。

＜BET比表面積＞

導熱性粒子之BET比表面積係依據JIS R 1626-1996之規定進行測定而得。BET比表面積之數值越大，導熱性粒子之根據體積基準之累積粒度分布之D50（中值粒徑）越小。

【0040】　（實施例1～5、比較例1～5）

1、材料成分

（1）聚有機矽氧烷（A成分）

使用市售之含聚有機矽氧烷之2液室溫硬化矽氧聚合物（矽氧成分）。其中一液（A液）中包含基底聚合物成分（A成分中之A1成分）與鉑系金屬觸媒，另一液（B液）中包含基底聚合物成分（A成分中之A1成分）與交聯劑成分（A成分中之A2成分）之有機氫聚矽氧烷。以質量比計，A液與B液之比率為A：B=100：100。

（2）導熱性粒子（B成分）

使用表1記載之導熱性粒子。平均粒徑係藉由雷射繞射/光散射法之粒度分布測定中，根據體積基準之累積粒度分布之D50（中值粒徑）。作為此測定器，例如堀場製作所公司製之雷射繞射/散射粒子分布測定裝置LA-950S2。表中μm前之數值為各粒子之平均粒徑。

（3）導熱性粒子（C成分）

使用表1記載之導熱性粒子。平均粒徑係藉由雷射繞射/光散射法之粒度分布

測定中，根據體積基準之累積粒度分布之D50（中值粒徑）。作為此測定器，例如堀場製作所公司製之雷射繞射/散射粒子分布測定裝置LA-950S2。表中μm前之數值為各粒子之平均粒徑。又，表中AlN為氮化鋁之簡稱。

（4）鉑系金屬觸媒（C成分）

作為追加之鉑系金屬觸媒，使用鉑-乙烯基二矽氧烷錯合物。再者，如上所述2液室溫硬化矽氧聚合物（矽氧成分）中含有鉑系金屬觸媒。於各實施例之矽氧組成物之製備時，為使聚有機矽氧烷充分硬化，添加追加之鉑系金屬觸媒。

（5）添加劑1

作為未反應性矽油使用二甲基聚矽氧烷（使用布魯克菲爾德（Brookfield）型旋轉式黏度計SP No.2，於25℃之黏度：100 mm^2/s）。

（6）添加劑2

作為矽烷偶合劑使用癸基三甲氧基矽烷。

【0041】 2、複合物

關於各材料，量取上述表1所示之量，將該等加入混合裝置中製成複合物。表1中，各材料的量記載為：於將矽氧成分（2液室溫硬化矽氧聚合物）設為100質量份（100 g）之情形時之量（質量份）。此複合物於-0.1 Pa之減壓狀態脫泡5分鐘。

【0042】 3、片成形加工

利用經脫模處理之聚對苯二甲酸乙二酯（PET）膜將上述複合物夾住，以等速軋輥，於23℃、軋輥速度0.5 m/分，壓延成形為厚度2.0 mm之片狀，繼而於100℃加熱硬化15分鐘，得到導熱性矽氧橡膠片。成形加工性係於上述條件下可成形之情形時判斷為「可」，無法成形之情形時判斷為「NG」。

以上之條件及結果表示於表1～2。表1～2中顯示以基底聚合物成分（A1）、交聯成分（A2）、未反應矽油及矽烷偶合劑之合計設為100質量份時之各成分之

添加量。

【0043】 [表1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
A：基體樹脂，2 液硬化型矽氧聚合物（g）	44.5	92.5	42.8	42.8	42.8
A：非反應油（g）	50	—	50	50	50
A：矽烷偶合劑（g）	5	7	7	7	7
鉑觸媒（g）	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2
B-1：不定形氧化鋁，D50=0.16 μm，BET 比表面積 13 m^2/g（g）	150	150	—	—	—
B-1：不定形氧化鋁，D50=0.21 μm，BET 比表面積 11 m^2/g（g）	—	—	300	400	90
B-2：不定形氧化鋁，D50=0.3 μm，BET 比表面積 7 m^2/g（g）	100	150	—	—	180
B-2：不定形氧化鋁，D50=0.88 μm，BET 比表面積 16 m^2/g（g）	—	—	—	—	—
C-1：不定形 AlN，D50=1 μm（g）	450	450	500	400	400
C-1：不定形 AlN，D50=20 μm（g）	750	700	1000	700	900
C-2：不定形 AlN，D50=70 μm（g）	—	—	700	—	—
C-2：不定形 AlN，D50=84 μm（g）	—	—	—	1000	800
C-2：不定形 AlN，D50=108 μm（g）	850	800	—	—	—
填料合計質量（g）	2300	2250	2500	2500	2370
組成物合計質量（g）	2400	2350	2600	2600	2470
（B-1）＋（B-2）氧化鋁合計質量（g）	250	300	300	400	270
（B-1）/[（B-1）＋（B-2）]比率（%）	60	50	100	100	33.3
（C-1）＋（C-2）AlN 合計質量（g）	2050	1950	2200	2100	2100
（C-1）質量（g）	1200	1150	1500	1100	1300
（C-2）質量（g）	850	800	700	1000	800
硬度（SHORE 00）	67	66	57	61	70
導熱率（W/mK）	14.5	15.0	15.2	15.5	14.5
硬化前可塑度	86.1	88.3	89.0	84.0	98.8
成形加工性	可	可	可	可	可

【0044】 [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
A：基體樹脂，2 液硬化型矽氧聚合物（g）	92.5	92.5	42.8	42.8	94.8
A：非反應油（g）	—	—	50	50	
A：矽烷偶合劑（g）	7	7	7	7	5
鉑觸媒（g）	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2
B-1：不定形氧化鋁，D50=0.16 μm，BET 比表面積 13 m^2/g（g）	—	—	200	550	300
B-1：不定形氧化鋁，D50=0.21 μm，BET 比表面積 11 m^2/g（g）	—	—	—	—	—
B-2：不定形氧化鋁，D50=0.3 μm，BET 比表面積 7 m^2/g（g）	300	—	—	—	—
B-2：不定形氧化鋁，D50=0.88 μm，BET 比表面積 16 m^2/g（g）	—	300	—	—	—
C-1：不定形 AlN，D50=1 μm（g）	450	450	400	400	400
C-1：不定形 AlN，D50=20 μm（g）	800	700	700	700	700
C-2：不定形 AlN，D50=70 μm（g）	—	—	—	—	—
C-2：不定形 AlN，D50=84 μm（g）	—	—	900	800	700
C-2：不定形 AlN，D50=108 μm（g）	800	800	—	—	—
填料合計質量（g）	2350	2250	2200	2450	2100
組成物合計質量（g）	2450	2350	2300	2550	2200
（B-1）＋（B-2）氧化鋁合計質量（g）	300	300	200	550	300
（B-1）/[（B-1）＋（B-2）]比率（%）	0	0	100	100	100
（C-1）＋（C-2）AlN 合計質量（g）	2050	1950	2000	1900	1800
（C-1）質量（g）	1250	1150	1100	1100	1100
（C-2）質量（g）	800	800	900	800	700
硬度（SHORE 00）	—	—	—	67	70
導熱率（W/mK）	—	—	—	12.7	12.3
硬化前可塑度	100	100	100	78.9	54
成形加工性	NG	NG	NG	可	可

【0045】 如表1～2所示，可確認實施例1～5之導熱率高，且組成物之脫泡後可塑度（硬化前可塑度）低。

相對於此，比較例1中因無B-1成分，使得可塑度上升，成形加工性為NG。比較例2中無B-1成分，即使僅為BET比表面積較大，可塑度仍上升，成形加工性為NG。比較例3中B成分低於下限值，可塑度上升，成形加工性為NG。比較例4中B成分高於上限值，導熱率降低。比較例5中C成分低於下限值，導熱率降低。

[產業上之可利用性]

【0046】 本發明之導熱性組成物及導熱性片，適合作為介置於電氣、電子零件等之發熱部及散熱體間之散熱片：TIM（Thermal Interface Material）。

【符號說明】

【0047】

1:導熱率測定裝置

2:感測器

3a、3b:樣品

4:感測器之前端

5:施加電流用電極

6:電阻值用電極（溫度測定用電極）

10:散熱結構體

11a、11b:導熱性片

12:散熱片

12a:主面

12b:側壁

12c:與主面12a相反側之另一面

13:電子零件

14:配線基板

15:散熱裝置

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種導熱性組成物，其包含由熱硬化性樹脂構成之基體樹脂（A成分）、硬化觸媒及導熱性粒子，且特徵在於：

上述導熱性粒子包含下述B成分及C成分，

（1）B成分：根據體積基準之累積粒度分布之D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達1 μm之氧化鋁，其相對於基體樹脂100質量份包含220～500質量份，且包含下述B-1成分及B-2成分；

B-1成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達0.3 μm，且BET比表面積為9 m^2/g以上之氧化鋁，其相對於B成分100質量%為30～100質量%；

B-2成分：D50（中值粒徑）為0.3 μm以上且未達1 μm之氧化鋁，其相對於B成分100質量%為0～70質量%；

（2）C成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上150 μm以下之氮化鋁，其相對於基體樹脂100質量份包含1900～2500質量份，且包含下述C-1成分及C-2成分；

C-1成分：D50（中值粒徑）為0.01 μm以上且未達30 μm；

C-2成分：D50（中值粒徑）為30 μm以上150 μm以下。

【請求項2】如請求項1之導熱性組成物，其中，以質量比率計，上述C-1成分與C-2成分為C-2成分≦C-1成分。

【請求項3】如請求項1之導熱性組成物，其中，上述導熱性組成物之硬化物之導熱率為14 W/m·K以上。

【請求項4】如請求項1之導熱性組成物，其中，上述導熱性組成物之硬化物之SHORE 00硬度為75以下。

【請求項5】如請求項1之導熱性組成物，其中，上述基體樹脂為選自加成硬化型矽氧聚合物、過氧化物硬化型矽氧聚合物及縮合型矽氧聚合物中至少一種。

【請求項6】如請求項1之導熱性組成物，其中，相對於上述基體樹脂100質量份，進而含有矽烷偶合劑0.1～10質量份。

【請求項7】如請求項1之導熱性組成物，其中，選自由上述B成分之氧化鋁及C成分之氮化鋁所組成之群中至少一成分為不定形破碎狀粒子。

【請求項8】一種導熱性片，其特徵在於：係使請求項1～7中任一項之導熱性組成物成形為片者。

【請求項9】如請求項8之導熱性片，其厚度在0.2～10 mm之範圍。

【請求項10】一種導熱性片之製造方法，其特徵在於：將請求項1～7中任一項之導熱性組成物真空脫泡、壓延、片成形後使其加熱硬化，而製造導熱性片。

【(發明圖式)】

10

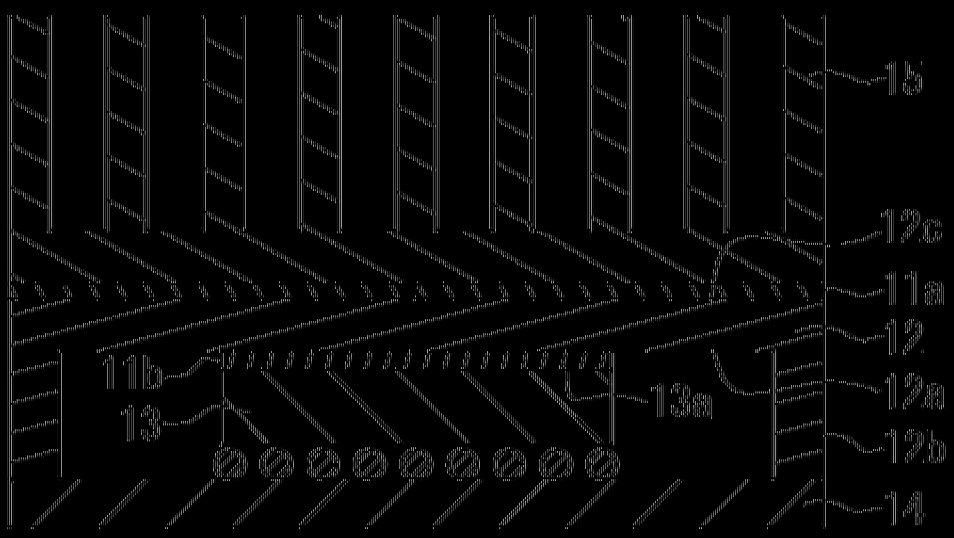


圖1

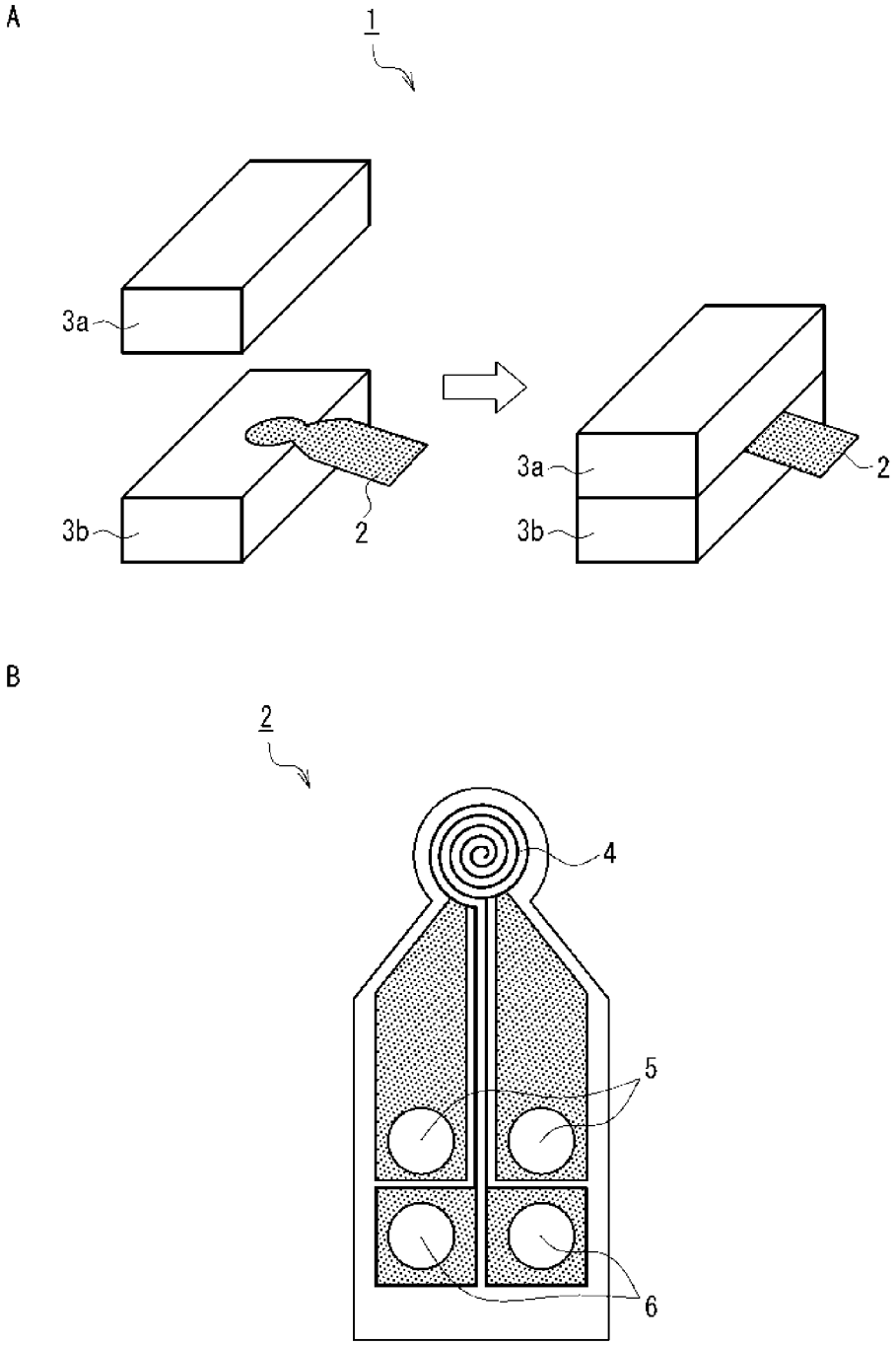


圖2